Über den

Farbstoff der Tomate

(Lycopersicum esculentum).

Ein Beitrag zur Kenntnis des Carotins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Königl. bayr. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Carl Ehring

aus Münster in Westfalen.

Münster i. W.

Westf. Vereinsdruckerei vormals Coppenrathsche Buchdruckerei.

1896.

Über den

Farbstoff der Tomate

(Lycopersicum esculentum).

Ein Beitrag zur Kenntnis des Carotins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Königl. bayr. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Carl Ehring

aus Münster in Westfalen.

Münster i. W.

Westf. Vereinsdruckerei vormals Coppenrathsche Buchdruckerei.

1896.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534911_0093

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Die Ansichten über die Zusammensetzung und die Eigenschaften des nach seinem Vorkommen in der Mohrrübe benannten, gelbroten Farbstoffes Carotin sind sehr verschiedenartig. Die in der älteren Litteratur über diesen Farbstoff bekannt gegebenen Arbeiten finden wir vereinigt in dem Werke von Husemann & Hilger „Pflanzenstoffe“: (959—961)

„Zur Darstellung des Carotins werden geriebene Mohrrüben wiederholt mit Wasser ausgepresst, und die Flüssigkeit mit Schwefelsäure und Gerbsäure gefällt. Das ausfallende Coagulum enthält ausser Albumin noch Carotin und Hydrocarotin. Es wird abgepresst, in halbtrockenem Zustande erst durch Ausziehen mit 80 %igem Alkohol vom Hydrocarotin befreit, und dann nach dem Trocknen mit heissem Schwefelkohlenstoff erschöpft, der das Carotin mit blutroter Farbe aufnimmt. Diese Lösung in Schwefelkohlenstoff wird durch Abdestillieren auf ein geringes Volumen gebracht, und mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzt, worauf bei ruhigem Stehen das Carotin auskrystallisiert.

Dieses Carotin bildet dunkelrote sammtglänzende, bisweilen goldglänzende, anscheinend quadratische Tafeln, ohne Geruch, von neutraler Reaktion. Beim Erwärmen tritt Veilchengeruch auf. Die Krystalle schmelzen bei 167° und erstarrt dann die Masse beim Erkalten amorph. Es ist schwerer wie Wasser, unlöslich in Wasser, sowie in Säuren und Alkalien, dagegen leicht löslich in Benzol,

flüchtigen und fetten Ölen, und namentlich mit blutroter Farbe in Schwefelkohlenstoff.

Im Lichte wird Carotin bald farblos, unkrystallisierbar, und dabei schwerlöslich in Schwefelkohlenstoff, dagegen leicht löslich in Alkohol und Äther. Auch durch Erhitzen auf 150° wird die gleiche Veränderung bewirkt.

Concentrierte Schwefelsäure löst frisch dargestelltes Carotin mit purpurblauer, am Lichte verändertes, mit Umbrafarbe auf, aus welcher Lösung dasselbe durch Wasser in dunkelgrünen, nicht mehr krystallisationsfähigen Flocken abgeschieden wird. Gasförmige schweflige Säure färbt Carotin tiefindigoblau, ohne es zu verändern, wässerige schweflige Säure kaffeebraun; die ursprüngliche Farbe wird durch Kalilauge wieder hergestellt. Kalte rauchende Salpetersäure verwandelt Carotin in Nitrocarotin, die Halogene bilden Substitutionsprodukte.

Das neben dem Carotin vorkommende Hydrocarotin wurde von Husemann eingehend untersucht. Er gewann dasselbe bei Gelegenheit der Darstellung des Carotins aus den alkoholischen Auszügen des durch Schwefelsäure im ausgepressten Möhrensafte erhaltenen Coagulums. Dieser alkoholische Auszug scheidet beim Erkalten nach längerem Stehen ein krystallinisches Gemenge von Mannit und Hydrocarotin ab. Nachdem durch Auflösen im Wasser Mannit entfernt ist, kann das zurückbleibende Hydrocarotin durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht rein erhalten werden.

Dasselbe bildet farblose, seideglänzende Blättchen ohne Geruch und Geschmack, auf Wasser schwimmend, ohne sich zu benetzen, bei 100° hart und brüchich werdend, bei wenig höherer Temperatur gelblig und weich, schliesslich bei 176° zu einer gelben Flüssigkeit schmel-

zend. Es ist unlöslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol löslich, beim Erkalten fällt es fast vollständig wieder aus, ferner leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, fetten und flüchtigen Ölen. Concentrierte Schwefelsäure löst es mit rubinroter Farbe auf. Hieraus fällt bei Wasserzusatz Hydrocarotin unkrystallisierbar wieder aus. Durch rauchende Salpetersäure tritt Nitrierung, durch Halogene Substitution ein. Husemann gibt dem Carotin die Formel C_{18} H_{24} O, dem Hydrocarotin die Formel C_{18} H_{30} O.

In den Monatsheften der Chemie (VII 1886) veröffentlicht Fr. Reinitzer eine Arbeit über Carotin und Hydrocarotin.

Er erhält Carotin, indem er zerriebene Mohrrüben bei 70—80° trocknet, und mit Schwefelkohlenstoff auszieht. Nach dem Abdestilliren des letzteren bleibt der Farbstoff mit viel Fett gemengt zurück. Durch Verseifen mit viel alkoholischer Kalilauge erhält er ein fast ganz in Wasser lösliches Produkt. Da das Ausschütteln dieser wässerigen Lösung mit Äther nicht gelingt, fällt er mit Chlorbaryum und extrahiert den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit Schwefelkohlenstoff im Soxhlet'schen Apparate. Zur Trennung des Hydrocarotins vom Carotin benutzt er die Thatsache, dass Ersteres in siedendem Aceton und Methylalkohol leicht löslich ist, beim Erkalten jedoch fast vollständig abgeschieden wird.

Dieses so erhaltene Hydacarotin ist ein reinweisser Körper, unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol und Aceton, ferner in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Aus Methylalkohol krystallisiert es in perlmutterglänzenden Blättchen mit Krystallwasser, welches jedoch leicht abgegeben wird.

Reinitzer hält dieses Hydrocarotin für ein Chole-

sterin von der Formel $C_{26}H_{44}O$. Es dreht polarisiertes Licht und giebt die für Cholesterin charakteristischen Reaktionen.

Arnaud (Compt. rend. 87. 669 und 1080; 109. 911—914) hält dasselbe für einen ungesättigten Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{26}H_{38}$, welcher aus der Luft sehr leicht Sauerstoff aufnimmt. Derselbe erhält das Carotin krystallisiert in rhombischen Blättchen mit metallischen Schimmer, die im reflektierten Lichte blau, im durchfallenden Lichte orange erscheinen. Es bindet leicht Sauerstoff und Halogene, und zersetzt sich, im Vakuum über 300° erhitzt, indem es in eine zähe farblose Masse übergeht.

H. Immendorf (Landwirtschaftliche Jahrbücher. 1889. 507—520) identificiert das Carotin mit dem gelben Farbstoffe grüner Blätter.

Zur Darstellung desselben kocht er grüne Blätter mit sehr verdünnter Natronlauge, wäscht die Blätter ab und trocknet sie. Diese Blätter werden mit starkem Alkohol übergossen, in welchem sich schon nach 24stündigem Stehen Krystalle von Carotin vorfinden. Auflösungen dieser Krystalle zeigen ein Spektrum mit zwei Absorptionsstreifen im Blau, und vollständiger Absorption des violetten Teiles.

Weitere Mengen von Carotin erhält er aus den grün gefärbten alkoholischen Auszügen, indem er mit wenig Natronlauge versetzt, den Alkohol fast vollständig abdestilliert, und die zurückbleibende dickflüssige Masse mit Aether extrahiert. In einigen Fällen gelingt es, nach Verdunsten des Äthers, und Aufnehmen des Rückstandes in Schwefelkohlenstoff, durch Zusatz von Alkohol den Farbstoff krystallisiert zu erhalten.

Lässt man den ätherischen Auszug verdunsten, und nimmt ihn in anderen Lösungsmitteln auf, so erhält man,

namentlich wenn bei der Darstellung Alkali im Überschuss zugesetzt war, aus Methylalkohol oder Äthylalkohol farblose krystallinische Blättchen, die er für Cholesterin ansah, da sie einen Schmelzpunkt von 135° zeigten. Verfasser glaubt, dass dieses Cholesterin neben dem Farbstoff in den Pflanzen vorhanden sei.

A. Hansen behandelt diese Farbstoffe in einer 1884 erschienenen Arbeit „Die Farbstoffe der Blüthen und Früchte“, und zwar teilt er die gelben Farbstoffe in zwei Klassen nach ihrer Löslichkeit in Wasser. Die wasserlöslichen Farbstoffe kommen nach ihm im Zellsafte gelöst vor, und kommen für die vorliegende Arbeit nicht in Betracht. Die unlöslichen seien, ähnlich wie Chlorophyll, an Fettsäuren gebunden. Da nach seinen Versuchen Natronlauge den Farbstoff nicht verändert, gründet er darauf eine Methode zur Reindarstellung der Farbstoffe.

Er erhitzt einen alkoholischen Blumenauszug mit einem Zusatz von Natronhydrat längere Zeit hindurch zum Sieden, wodurch eine Verseifung der Fettsäuren bewirkt wird, und extrahiert das getrocknete Extraktionsprodukt mit Petroläther. Aus diesem krystallisierten die gelben Farbstoffe aus. Dieses so hergestellte „Blumengelb “krystallisiert in Nadeln, ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther und Schwefelkohlenstoff, und zeigt die für die gelben Pflanzenfarbstoffe charakteristischen Reaktionen, sich mit concentrierter Schwefelsäure blau, und mit Jodkaliumlösung grün zu färben.

Die Lösung des Blumengelbs zeigt im Spektrum zwei Absorptionsstreifen zwischen den Linien F. und G., im übrigen Spektrum findet keine Absorption statt. Die Lage der Bänder ist nicht bei allen gelben Blütenfarb-

stoffen dieselbe, vielmehr treten merkliche Verschiebungen der Bänder auf, woraus Hansen auf eine chemische Verschiedenheit schliesst. Die Lösungen des Blumengelbs zeigen keine Fluorescenz.

Die gesättigtere Färbung bis Orange beruht nach ihm nur auf einer dichteren Einlagerung des Farbstoffes in den Chromoplasten.

Von demselben Verfasser erschien im Jahre 1889 eine Arbeit „Über die Farbstoffe des Chlorophylls“. Die Angaben über den gelben Chlorophyllfarbstoff sind die folgenden:

„Zur Darstellung des gelben Chlorophyllfarbstoffs wird ein alkoholischer Pflanzenauszug mit Ätznatron in geringem Überschusse versetzt, und circa drei Stunden zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird, nachdem $^3/_4$ des Alkohols abdestilliert sind, durch Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Natronhydrat befreit und dann zum Trocknen gebracht. Diese so erhaltene Masse wird mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug enthält den gelben Farbstoff und zwei unverseifbare Substanzen (Höhere Alkohole, einer mit dem Schmelzpunkte 70—71°), von welchen derselbe nach Verdunsten des Äthers, durch Extraktion mit möglichst geringen Mengen von Äther-Petrolähter befreit werden kann. Aus diesem Äther-Petroläther-Auszuge krystallisiert der Farbstoff beim Verdunsten des Lösungsmittels in orangeroten Krystallen aus, welche aus feinen Nadeln oder tafelförmigen Krystallen bestehen. Unter dem Mikroskope sehen die Krystalle fast rot aus, während der zurückbleibende unkrystallisierte Farbstoff gelb ist.

Wenn sich auch die Krystallisationsfähigkeit leicht beobachten lässt, so gelingt es doch nicht, eine vollständige Reindarstellung zu erreichen, da bei der obigen Krystalli-

sation ein Teil in eine farblose krystallinische Substanz übergeht.

Der gelbe Farbstoff ist lichtempfindlich. Setzt man den Verdunstungsrückstand der Äther-Petroläther-Lösung mehrere Tage hellem Tageslichte aus, so verwandelt sich der gelbe Farbstoff in eine farblose krystallisierte Substanz, welche mit concentr. Schwefelsäure und Chloroform die rote Cholesterinreaktion giebt. Es lässt sich die Möglichkeit nicht leugnen, dass sich der Farbstoff unter Einwirkung des Lichtes in Cholesterin verwandelt.

Mit concentr. Schwefelsäure giebt der Farbstoff eine schwarzblaue Färbung, welche allmählich unter Einwirkung des Lichtes in Rot übergeht.

Das gelbe Chlorophyllspektrum besitzt in der roten Spektralhälfte keine Bänder. Die vorhandenen Angaben, dass die gelben Pflanzenfarbstoffe auch Bänder im Rot erzeugen, beruhen darauf, dass den Lösungen grüner Chlorophyllfarbstoff beigemengt war. Der gelbe Farbstoff besitzt aber ein grosses Absorptionsvermögen für die violetten Strahlen. Der blaue und violette Teil des Spektrums wird schon durch verdünnte Lösungen vollständig absorbiert, erst in sehr grosser Verdünnung (0,006 : 100) treten Absorptionsbänder bei E und vor G auf, sodass sich eine vollständige Übereinstimmung des Spektrums des gelben Chlorophyllfarbstoffes mit dem des gelben Blütenfarbstoffes ergiebt. Gegen ultraviolette Strahlen zeigt der Farbstoff ein grosses Absorptionsvermögen.

In einer Arbeit von F. Wirth „Ueber die Bestandtheile der Ringelblume“, die unter Leitung des Herrn Hofrats Prof. Dr. Hilger im Jahre 1891 entstand, wird die Herstellung und Untersuchung des gelben Farbstoffes der Ringelblume eingehend behandelt.

Wirth stellte einen ätherischen Auszug der getrockneten Blütenblätter dar und behandelte das entstandene Extrakt mehrmals mit alkoholischer Kalilauge, bis keine Einwirkung mehr stattfand. Das getrocknete Reaktionsprodukt wurde mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Er erhielt auf diese Weise, nachdem durch Auskochen mit Wasser alle vorhandenen Seifen entfernt waren, eine amorphe, orangerote, in dünner Schicht durchsichtige harte Masse, die sämtliche für Carotin charakteristischen Reaktionen gab.

Eine Untersuchung der beigemengt gewesenen Fettsäuren ergab: Laurinsäure und Myristinsäure. Da nun kein Glycerin nach der Verseifung nachgewiesen werden konnte, kommt Verfasser zum Schluss, dass diese Fettsäuren nicht als Glycerinester, sondern als Bestandteile des Farbstoffs vorhanden waren. —

Durch energische längere Einwirkung von kochender Kalilauge erzielte Wirth eine teilweise Zersetzung des Farbstoffs, und erhielt aus dem Reaktionsprodukt aus alkoholischer Lösung eine weisse Krystallmasse, deren Identität mit Cholesterin er nachweisen konnte.

Eine Untersuchung der optischen Eigenschaften des Farbstoffs und der Zersetzungsprodukte desselben in Bezug auf Spektrum und Fluorescenz führt ebenfalls zu dem Resultat, dass die Fettsäuren an der Farbstoffbildung beteiligt sind.

Zum Schlusse kommt Verfasser zu folgenden Resultaten:

1) Der in den Blüten der Ringelblume enthaltene Farbstoff kommt in denselben als Cholesterinester hauptsächlich der Laurin- und Myristinsäure vor; diese Fettsäuren dienen nicht allein als Chromoplasten,

sondern tragen, wie das optische Verhalten zeigt, in gewissem Grade mit zur Farbstoffbildung bei. Dass die Fettsäuren als solche mit dem Farbstoffe chemisch verbunden, nicht aber vielleicht als Fette oder Wachsarten dem Farbstoffe lediglich als Chromoplasten dienen, scheint sich ausser aus dem optischen Verhalten auch daraus zu ergeben, dass weder Glycerin, noch andere höhere Alkohole aufgefunden werden konnten, an welche im letzteren Falle die Fettsäuren gebunden wären.

2) Als Zersetzungsprodukt des Farbstoffes ist ein Cholesterin der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{26} H_{44} O_2 + 2 H_2 O$ und dem spezifischen Drehungsvermögen 36,83° anzusehen. Dieses Cholesterin bildet in Verbindung mit den Fettsäuren und einem oder mehreren Körpern den Farbstoff.

3) Neben dem Farbstoff tritt ein Kohlenwasserstoff der Methanreihe auf. —

Eine Fortsetzung dieser Arbeit ist die im Jahre 1892 erschienene Abhandlung von Ad. Kirchner, die ebenfalls unter Leitung des Herrn Hofrats Dr. Hilger entstand: „Beiträge zur Kenntnis der im Farbstoff der Blüten der Ringelblume vorkommenden Cholesterinester.“ Der Verfasser führt in derselben die von Wirth nur unvollkommen bewerkstelligte Zersetzung des von den Fettsäuren befreiten Farbstoffes in der Weise durch, dass er ihn mit schmelzendem Alkali behandelt. Hierdurch tritt vollständige Zersetzung ein, und erhielt der Verfasser wiederum Seifen und wohlcharakterisiertes Cholesterin. Als Fettsäuren fand er Margarinsäure, Palmitinsäure und Pentadecylsäure.

Die Reindarstellung des Cholesterins gelang erst auf

umständlichem Wege, und führte schliesslich zu einem Körper von Schmelzpunkt 230° und von der Formel $C_{26} H_{44} O_2$. Ein daraus dargestelltes Cholesterinbenzoat hatte den Schmelzpunkt 167—168°. Aus den Ergebnissen der Analyse dieses Körpers leitet Verfasser her, dass ein zweiwertiges Cholesterin vorlag.

Die Ergebnisse fasst Kirchner in folgende Sätze zusammen:

Bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf den Farbstoff der Calendula scheidet sich ein Cholesterin ab vom Schmelzpunkt 230° und einem spez. Drehungsvermögen von $(\alpha)\ D = -35{,}71$, und ist dasselbe zweiwertig von der Formel $C_{26}H_{42}(OH)_2$.

Dieses Cholesterin macht, in Verbindung mit den Fettsäuren: „Pentadecylsäure, Palmitinsäure und Margarinsäure“ und ferner den von Wirth aufgefundenen Säuren: Laurinsäure und Myristinsäure als Cholesterinester den wesentlichen Bestandteil des Farbstoffes der Calendula aus. Aus dem vollständigen Fehlen der Laurinsäure und Myristinsäure in dem von Kirchner untersuchten Farbstoffe ergab sich die interessante Thatsache, dass die Verseifung der verschiedenen Cholesterinester in gradueller Weise erfolgte, indem zuerst die niedermolekularen, und später erst, bei Anwendung von festem Alkali die hochmolekularen Fettsäuren abgeschieden wurden. Mit Berücksichtigung der unter sich so verschiedenen Angaben über cholesterinartige Körper in der Litteratur, im Vergleich zu den vom Verfasser aufgefundenen Thatsachen, glaubt derselbe unbedingt annehmen zu müssen, dass sehr wenige dieser Cholesterine identisch sind, die Mehrzahl vielmehr nur in gewissen Beziehungen zu einander stehen, indem sie entweder Isomere oder Glieder homologer Reihen darstellen.

Zum weiteren Studium der verbreiteten sogenannten Carotinfarbstoffkörper wurde ich vom Herrn Hofrat Professor Dr. Hilger veranlasst, mich mit dem Farbstoffe der Tomaten, der Früchte von Lycopersicum esculentum zu beschäftigen, welche voraussichtlich wegen ihrer intensiven Färbung entsprechendes Material zur Bearbeitung der Carotinfrage zu liefern geeignet schienen.

Bei der Untersuchung des Farbstoffes der Tomatenfrüchte handelte es sich in erster Linie darum, den Farbstoff der Tomate möglichst rein darzustellen, sowie durch geeigneten Abbau desselben Derivate darzustellen, durch die auf die Zusammensetzung des Farbstoffs geschlossen werden konnte.

Zur Darstellung des reinen Farbstoffes wurden zuerst verschiedene Extraktionsversuche mit den, durch Pressen von dem Fruchtsafte befreiten und getrockneten Früchten gemacht, um das geeignete Lösungsmittel zu finden. Die Extraktion mit Äther war die bequemste, da bei Anwendung desselben am wenigsten fremde Stoffe in Lösung gingen. Eine Extraktion mit Schwefelkohlenstoff führte zwar sehr schnell zum Ziel, jedoch waren die in der Lösung befindlichen Schwefelmengen bei der weiteren Behandlung sehr störend. Der ätherische Auszug war dunkel gelbrot gefärbt, der Auszug mit Schwefelkohlenstoff dunkelblutrot. Als Rückstand verblieb nach dem Abdestillieren des Äthers ein sehr dickflüssiges Extrakt von körniger Beschaffenheit. Da dasselbe sämmtliches in den Früchten enthaltene Fett enthielt, war es mein erstes Bestreben, dieses zu entfernen.

Durch mehrstündiges Erhitzen des Extraktes mit 10 % iger alkoholischer Natronlauge wurde ein Seifenleim erhalten, der den Farbstoff suspendiert und teilweise gelöst enthielt, da der Farbstoff in Alkohol und auch schon in Alkalien löslich ist. Um nun eine zu energische Einwirkung des Alkohols vorläufig zu verhindern, wurde Kohlensäure eingeleitet und darauf der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wurde dann bei 120° getrocknet. Mit wasserfreiem Äther wurde hierauf diese getrocknete Farbstoffmasse längere Zeit ausgezogen, wobei eine tief dunkelrote Lösung erzielt wurde, während die Seifen zurückblieben. Um sicher zu sein, dass alle Fette verseift seien, wurde die Operation nochmals wiederholt, allein es trat keine Verseifung mehr ein.

Zunächst wurden die erhaltenen Natronseifen einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Diese Seifen bildeten in trockenem Zustande eine ziemlich harte, dunkelbraune Masse. Sie wurden nach dem Auflösen in Wasser bei etwa 60° durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Die Fettsäuren schieden sich nach dem Erkalten als feste Schicht oben auf der Flüssigkeit ab. Durch Waschen mit viel Wasser wurde die anhaftende Schwefelsäure entfernt und dann die in heissem Alkohol gelösten Säuren durch Tierkohle entfärbt. Die Trennung dieser in Alkohol gelösten Fettsäuren geschah in folgender Weise. Zuerst wurde die vorhandene Ölsäure entfernt, was durch Trennung der Bleisalze mittels Äther gelang, welcher ölsaures Blei löst, im Gegensatz zu den Bleisalzen der Fettsäurereihe. — Die alkoholische Lösung des Säurengemisches wurde zu dem Zwecke mit einer alkoholischen Bleiacetatlösung gefällt. Nach dem Auswaschen und Trocknen der entstandenen Bleisalze wurden dieselben

längere Zeit, und öfter mit frischen Mengen Äther, durchschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung eines Überschusses zersetzt. Nach dem Abfiltrieren des abgeschiedenen Bleisulfats blieb eine ätherische Lösung, die beim Abdunsten des Äthers ein hellgelbes Öl hinterliess, das beim stärkeren Abkühlen langsam erstarrte. Die Bestätigung, dass dieser Körper Ölsäure sei, gelang auf folgende Weise. Die Säure wurde in 80 % igem Alkohol gelöst, und mit essigsaurem Baryt, der ebenfalls in 80 % igem Alkohol gelöst war, gefällt. Es schied sich beim Abkühlen ein Salz ab, welches nach dem Auswaschen mit Alkohol, bis keine Baryumreaktion mehr nachzuweisen war, getrocknet wurde. Der Barytgehalt wurde in dem Salze durch Glühen einer gewogenen Menge und nachfolgendes Überführen in schwefelsauren Baryt bestimmt. Zwei Bestimmungen lieferten folgende Werte:

I.

0,1216 Baryumsalz = 0,0404 Ba SO_4 = 0,0237 Ba = 19,49 %.

II.

0,1027 Baryumsalz = 0,0346 Ba SO_4 = 0,0201 Ba = 19,57 %.

Die hier erhaltene Ölsäure gab ferner die Elaidinprobe mit salpetriger Säure.

Zur Trennung der übrigen Fettsäuren versuchte ich zuerst die fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck. Da jedoch die Siedepunkte nicht weit auseinander liegen, und nur verhältnismässig geringe Mengen zu Gebote standen, wurde keine scharfe Trennung erzielt. Es wurden auf diese Weise vier Fraktionen erzielt, und zwar gingen bei einem Drucke von unter 50 mm. zuerst bei 210° geringe Mengen über. Die Vorlage wurde bei 240°, dann bei 260° und bei 280° gewechselt. Bei der schliesslich 300°

übersteigenden Temperatur trat jedenfalls schon partielle Zersetzung ein, da das Destillat sich dunkel färbte. Die Schmelzpunktbestimmungen, die mit den erhaltenen Produkten angestellt wurden, ergaben folgende Werte:

I.	II.	III.	IV.
42°	53°	55°	65°.

Da Gemische verschiedener Fettsäuren häufig einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigen, als die in denselben vorhandenen Fettsäuren, konnten aus diesen Zahlen keine Schlüsse gezogen werden. Zur weiteren Bestimmung wurde daher wieder die Fällung der Fraktionen mit Baryumacetat versucht. Die in 80%igem Alkohol gelösten Säuren wurden wiederum mit alkoholischer Baryumacetatlösung gefällt. Der Barytgehalt wurde wie oben bestimmt.

I.

0,1063 Baryumsalz = 0,0473 Ba SO_4 = 0,0277 Ba = 26,06%.

II.

0,0846 Baryumsalz = 0,0328 Ba SO_4 = 0,0192 Ba = 22,69%.

III.

0,1364 Baryumsalz = 0,0498 Ba SO_4 = 0,0393 Ba = 21,45%.

IV.

0,1246 Baryumsalz = 0,0426 Ba SO_4 = 0,0250 Ba = 20,06%.

Die erhaltenen Werte deuten auf Fettsäuren von C_{12} — C_{18} hin, da

Laurinsäure C_{12} H_{24} O_2 — 25,42%
Myristinsäure C_{14} H_{28} O_2 — 23,18%
Palmitinsäure C_{16} H_{32} O_2 — 21,17%
Stearinsäure C_{18} H_{36} O_2 — 19,48%

Baryum in den betreffenden Salzen enthalten. Am reichlichsten war neben Fraktion I Fraktion III vertreten, sodass wahrscheinlich Palmitinsäure und Margarinsäure hauptsächlich vorhanden waren.

Da die so erhaltenen Zahlen naturgemäss nur annähernd über die vorhandenen Fettsäuren Aufschluss gaben, wurde weiterhin die Trennung derselben direkt durch fraktionierte Fällung mittelst Bargumacetatlösung bewirkt. Durch öftere Wiederholung der Fällung unter Vereinigung der ähnlichen Werte ergebenden Fraktionen gelang es so endlich, möglichst reine Baryumsalze der Säuren zu erhalten, die auch im Schmelzpunkte befriedigende Werte zeigten. Die auf diese Weise erhaltenen Barytsalze lieferten bei der Untersuchung nachstehende Barytmengen.

I.

a. 0,1147 Baryumsalz = 0,0399 Ba SO_4 = 0,0234 Ba = 20,40 %.
b. 0,1037 Baryumsalz = 0,0368 Ba SO_4 = 0,0213 Ba = 20,54 %.

II.

a. 0,1098 Baryumsalz = 0,0396 Ba SO_4 = 0,0235 Ba = 21,40 %.
b. 0,0996 Baryumsalz = 0,0371 Ba SO_4 = 0,0211 Ba = 21,19 %.

III.

a. 0,1253 Baryumsalz = 0,0518 Ba SO_4 = 0,0305 Ba = 24,33 %.
b. 0,1072 Baryumsalz = 0,0453 Ba SO_4 = 0,0262 Ba = 24,54 %.

Die Schmelzpunktsbestimmungen der aus den Barytsalzen abgeschiedenen Fettsäuren ergaben:

I.	II.	III.
66°	61,5°	46°

Die Anwesenheit von Glycerin in der von den Fettsäuren durch Ansäuern mit Schwefelsäure befreiten Seifenlauge konnte leicht festgestellt werden. Diese Lauge wurde eingedampft, mit kohlensaurem Natron neutralisiert, und mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt. Die dadurch ausfallenden Alkalisalze wurden abfiltriert, dann die Lösung mit Tierkohle entfärbt, und der Alkohol verdunstet. Es blieb ein heller öliger Rückstand, der bei stärkerem Erhitzen den charakteristischen Acroleingeruch erkennen liess.

Aus diesen Resultaten ist der Schluss berechtigt: Das Fett der Früchte, dem Farbstoff beigemengt, besteht aus dem Glycerinestern der Ölsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und reichlich Laurinsäure.

Die, wie oben geschildert, nach der Verseifung erhaltene ätherische Lösung des Farbstoffs wurde zur Trockne verdampft. Verschiedene Versuche, aus diesem, hauptsächlich wohl aus dem Farbstoffe bestehenden Rückstande den Farbstoff in krystallisierter Form zu erhalten, scheiterten fast gänzlich. Schon kleinste Mengen von Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig u. s. w. lösten den Körper leicht auf, und hinterliessen immer beim Abdunsten extraktartige Massen, in denen keine Krystallbildungen erkannt werden konnten. Auch das im Werke von „Husemann und Hilger Pflanzenstoffe“ angegebenem Verfahren, um Carotin krystallisiert zu erhalten, ergab kein befriedigendes Resultat, da aus der mit Alkohol versetzten concentrierten Schwefelkohlenstofflösung immer eine bedeutende Abscheidung krystallisierten Schwefels erhalten wurde, der zwar scheinbar mit roten Krystallbildungen bedeckt war. Die Trennung von Schwefel war aber sehr schwer, da Schwefel ja in den genannten Lösungsmitteln nicht unlöslich ist.

Der Farbstoff gab aber in überzeugender Weise die für Carotin charakteristischen Reaktionen. Z. B. trat mit concentrierter Schwefelsäure eine tiefblaue Lösung ein, welche beim Verdünnen mit Wasser grüne Flocken abschied.

Nunmehr wurde versucht, durch Einwirknng von Natriumäthylat nach Kohsel die Zerlegung des Farbstoffes zu erreichen; aber auch das Resultat dieser Arbeit war wenig erfolgreich. Erst durch vorsichtiges Schmelzen

mit Ätznatron trat eine Zerlegung ein. Es wurde daher Ätznatron mit wenig Wasser im Silbertiegel erhitzt und der Farbstoff allmählich eingetragen. Die weitere Erwärmung erfolgte mit grösster Vorsicht, damit eine Überhitzung ausgeschlossen blieb, und in keinem Falle eine tiefer gehende Zersetzung eintreten konnte. Nach etwa einstündiger Dauer der Einwirkung, wobei die Substanz stark aufschäumte, wurde erkalten gelassen. Das erhaltene Produkt bildete eine harte, braungelbe Masse und färbte Äther nur noch schwächer gelb. Durch Kochen mit Wasser wurde eine unklare, seifenleimartige Lösung erhalten, die nicht zu filtrieren war. Durch Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak und nachfolgendem Erhitzen erzielte ich nicht nur eine Neutralisation, sondern die Seifen wurden auch ausgesalzen. Die abfiltrierten Seifen wurden mit Seesand gemischt und scharf getrocknet. Durch mehrmaliges Ausäthern mit wasserfreiem Äther im Soxhlet'schen Apparate wurden die in Äther löslichen Teile entfernt. Diese Lösung war immerhin noch dunkelgelb gefärbt. Eine kleinere Menge Substanz, die beim Abkühlen des Äthers zur Ausscheidung gelangte, bestand aus Seifen und wurde mit den übrigen Seifen vereinigt.

Die rückständigen Seifen wurden in verdünntem Alkohol gelöst und durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Die Säuren schieden sich oben ab und wurden erst durch Auswaschen, dann in alkoholischer Lösung durch Tierkohle gereinigt.

Die Trennung der auf diese Weise fast weiss erhaltenen Fettsäuren erfolgte völlig analog dem oben geschilderten Verfahren durch fraktionierte Fällung der Fettsäuren als Barytsalze. Durch Vereinigung der ähnliche Werte

ergebenden Fraktionen und folgend wiederum fraktionierte Fällung wurden drei Hauptfraktionen erhalten, deren Gehalt an Baryt in je zwei Proben festgestellt wurde:

I.

a. 0,1186 Baryumsalz = 0,0404 Ba SO_4 = 0,0237 Ba = 19,98 %.
b. 0,1142 Baryumsalz = 0,0389 Ba SO_4 = 0,0229 Ba = 20,05 %.

II.

a. 0,0978 Baryumsalz = 0,0359 Ba SO_4 = 0,0211 Ba = 21,57 %.
b. 0,1029 Baryumsalz = 0,0371 Ba SO_4 = 0,0218 Ba = 21,18 %.

III.

a. 0,1143 Baryumsalz = 0,0492 Ba SO_4 = 0,0252 Ba = 22,05 %.
b. 0,0947 Baryumsalz = 0,0359 Ba SO_4 = 0,0211 Ba = 22,28 %.

Da die Fettsäuren zur Bildung ihrer Barytsalze folgende Mengen Baryum erfordern und zwar:

C_{18} H_{36} O_2 Stearinsäure 19,48 %
C_{16} H_{32} O_2 Palmitinsäure 21,17 %
C_{15} H_{30} O_2 Pentadecytsäure 22,13 %,

so ist nach den Ergebnissen der Analysen der Schluss wohl berechtigt, dass in dem von den leicht verseifbaren Fetten befreiten Farbstoffe Stearinsäure, Palmitinsäure und Pentadecytsäure vorhanden waren. Die Schmelzpunkte der aus den Barytsalzen durch verdünnte Salzsäure befreiten Fettsäuren bestätigten dieses. Als Schmelzpunkte wurden gefunden:

I	II	III
68,5°	61°	54°

Die nach der Abscheidung der Fettsäuren verbliebene Flüssigkeit wurde auf das Vorhandensein von Glycerin geprüft.

Die Flüssigkeit wurde eingedampft und mit kohlensaurem Natron neutralisiert. Durch Zusatz von Alkohol wurden nunmehr die Alkalisalze abgeschieden. Beim Verdunsten des Alkohols blieb kein Rückstand.

Diese Thatsache bestätigte, dass die durch den Schmelzprozess verseiften Fettsäuren nicht in Form von Glycerinestern vorhanden waren.

Der aus dem Schmelzprodukte erhaltene Ätherauszug war, wie schon erwähnt, noch in beträchtlicher Weise gelb gefärbt. Nach Abdunsten des Äthers blieb eine wenig harte Masse zurück, die in siedendem Alkohol sich klar auflöste. Beim Abkühlen schied sich aus dieser Lösung eine beträchtliche Menge schön krystallisierter, fast farbloser Nadeln und Blättchen aus. Die abfiltrierte Mutterlauge lieferte nur noch geringe Mengen des Körpers, da derselbe in kaltem Alkohol sehr schwer löslich ist. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren und Behandlung der siedenden Lösung mit Tierkohle wurde der Körper in Form schön weisser Krystalle vom konstantem Schmelzpunkte 71,5° (unkorrig) erhalten.

Eine Elementaranalyse des Körpers, der sich sehr indifferent gegen Alkalien und Säuren verhielt, und frei von Stickstoff war, lieferte folgendes Ergebnis:

I.

Angewendete Substanz	0,1020	
gefundene Kohlensäure	0,3167	
entspricht Kohlenstoff	0,0864	= 84,67 %
gefundenes Wasser	0,1364	
entspricht Wasserstoff	0,0152	= 14,90 %

II.

Angewendete Substanz	0,1204	
gefundere Kohlensäure	0,3750	
entspricht Kohlenstoff	0,1022	= 84,94 %
gefundenes Wasser	0,1602	
entspricht Wasserstoff	0,0178	= 14,78 %.

Im Mittel wurden also gefunden 84,81 % Kohlenstoff und 14,84 % Wasserstoff, wodurch die Abwesenheit von

Sauerstoff in diesem Körper bewiesen ist. Hiernach ist es unzweifelhaft, dass ein Kohlenwasserstoff der Fettreihe vorlag, wofür der Schmelzpunkt 71,5 und die Resultate der Verbrennung, ebenfalls auch der chemische Indifferentismus sprechen.

F. Ad. Wirth hat bei der Untersuchung des Carotinfarbstoffes der Ringelblumen ebenfalls einen Kohlenwasserstoff aus einer Lösung desselben in Aceton erhalten mit 85,61% Kohlenstoff und 14,53% Wasserstoff vom Schmelzpunkte 63°. Auf demselben Wege, den Wirth einschlug, wurde aus einer Acetonlösung, des von den Glycerinestern durch Verseifung mit Kalilauge befreiten Tomatenfarbstoffes eine Abscheidung des beschriebenen Kohlenwasserstoffes erhalten, und zwar ebenfalls vom Schmelzpunkte 71,5. Derselbe war kaum gefärbt, wodurch die Annahme berechtigt ist, dass dieser Kohlenwasserstoff mit der charakteristischen Färbung in keinem Zusammenhange steht. Nach Abscheidung des Kohlenwasserstoffes bleibt die Färbung unverändert.

Die Behandlung mit schmelzendem Alkali wurde nunmehr nochmals wiederholt. Aus dem Reaktionsprodukt wurde ein nur noch ganz schwach gefärbter Ätherauszug erhalten, und ein Rückstand, der in kochendem Wasser sich nicht auflöste. Dieser wurde durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure und Auskochen mit Wasser vom Alkali befreit. In absolutem Alkohol löste er sich langsam auf beim Erhitzen. Aus dieser Lösung schied bei langsamem Abdunsten der Körper in Form feiner Krystalldrusen aus. Durch öfteres Umkrystallisieren und Reinigen mit Tierkohle wurden reinweisse Krystalldrusen erhalten. Der Schmelzpunkt lag sehr hoch, bei 245° (unkorrig). Der Körper war in absolutem Alkohol, Äther, Chloro-

form schwer löslich, in Säuren, Wasser, Alkalien unlöslich. Die Elementaranalyse dieses Körpers lieferte folgende Ergebnisse:

I.

Angewendete Substanz	0,1126		
gefundene Kohlensäure	0,3329		
entspricht Kohlenstoff	0,0908	=	80,64 %
gefundenes Wasser	0,1134		
entspricht Wasserstoff	0,0126	=	11,18 %
			91,82 %.

II.

Angewendete Substanz	0,1007		
gefundene Kohlensäure	0,2981		
entspricht Kohlenstoff	0,0813	=	80,73 %
gefundenes Wasser	0,1017		
entspricht Wasserstoff	0,0113	=	11,22 %
			91,95 %.

Aus den Durchschnittswerten dieser Analysen lässt sich das atomistische Verhältnis wie folgt berechnen:

Kohlenstoff	80,68 : 12	=	6,72
Wasserstoff	11,20 : 1	=	11,20
Sauerstoff	8,12 : 16	=	0,5

oder wie

13 : 22 : 1.

Ein zweiwertiges Cholesterin der Formel $C_{26}\ H_{44}\ O_2$ verlangt

Kohlenstoff	80,24 %
Wasserstoff	11,34 %
Sauerstoff	8,42 %

und würde das Ergebnis der Elementaranalyse auf diesen Körper hindeuten. —

Dass der Körper ein Cholesterin war, ergab sich unzweifelhaft aus folgenden Reaktionen:

1) Minimale Mengen lösten sich in concentrierter Schwefelsäure mit rosaroter Farbe, in grösserer Menge mit gelbroter Farbe auf, beide Lösungen zeigten eine sehr starke grüne Fluoreszenz. Dieselbe Erscheinung trat ein beim Auflösen in Chloroform und nachherigem Durchschütteln der Lösung mit conc. Schwefelsäure. Das überstehende Chloroform blieb auch nach längerem Stehen rot gefärbt. (Salkowsky.)

2) Die Substanz wurde in soviel Essigsäureanhydrid gelöst, dass sie in der Kälte eben gelöst blieb, und dann unter Abkühlen tropfenweise wenig reine, concentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Die Lösung wurde zuerst rosenrot, doch verschwand diese Farbe auf Zusatz einer neuen kleinen Menge Schwefelsäure wieder, um einer ziemlich beständigen Blaufärbung Platz zu machen. (Liebermann.)

3) Geringe Mengen wurden mit einem Tropfen concentrierter Salpetersäure bei gelinder Wärme abgedampft. — Es hinterblieb ein gelber Fleck, der, noch warm mit einem Tropfen Ammoniakflüssigkeit übergossen, sofort rot wurde. (Schiff.)

4) Eine kleine Menge der Substanz, mit einem Tropfen eines Gemisches aus einem Volumen verdünnter Eisenchloridlösung und zwei bis drei Volumen concentrierter Salzsäure vorsichtig eingedampft, hinterliess einen violett gefärbten Rückstand. Dieser Rückstand wurde, mit Chloroform befeuchtet und wieder zur vollständigen Trockne gebracht, grünlich, bei weiterem Erwärmen purpurviolett, und bei stärkerem Erhitzen grün. Dieses Endprodukt löste sich in Schwefelsäure mit roter Farbe. (Schiff.)

Die gelbbraunen Rückstände, welche verblieben waren aus den ätherischen Auszügen der Schmelzprodukte wurden nach Entfernung des oben erwähnten Kohlenwasserstoffs nunmehr einer weiteren Behandlung unterworfen. Dieselben waren leicht löslich in Alkohol, konnten aber selbst bei länger währendem Erhitzen mit Tierkohle nicht entfärbt werden. Sie bildeten, zur Trockne gebracht, eine körnige Masse. Der Versuch, aus dieser Masse krystallisierte Körper zu erhalten, stiess auf bedeutende Schwierigkeiten. Aus allen Lösungsmitteln hinterblieben beim langsamen Verdunsten dieselben körnigen Massen, die von der Mutterlauge nicht getrennt werden konnten.

Um nun die eine Krystallisation hindernden Substanzen zu entfernen, wurde die alkoholische Lösung mit Bleiacetat gefällt und abfiltriert. Nachdem das überschüssige Bleisalz durch Schwefelwasserstoff ausgefällt war, wurde eine hellgelbe Lösung erhalten, die aus Alkohol keine deutliche Krystallbildung zeigte. Es blieb beim Abdunsten des Alkohols ein blätteriger Rückstand. Dieser gab nun wiederum in ganz überzeugender Weise die oben beschriebenen Cholesterinreaktionen, besonders die Reaktionen nach Salkowsky und Schiff, sodass ohne Zweifel der Körper der Hauptmenge nach aus Cholesterinen bestand.

Ein Versuch, durch überhitzten Wasserdampf das Cholesterin überzutreiben, gelang nur teilweise, da selbst beim Erhitzen im Ölbade auf 160° und Einleiten stark überhitzten Wasserdampfes nur eine geringe Menge mit den Wasserdämpfen übergeht. Immerhin möchte ich auf die Thatsache hinweisen, dass Cholesterine mit Wasserdämpfen flüchtig sind.

Eine Krystallisation wurde mit dem durch Bleifällung gereinigten Cholesterin schliesslich erzielt, indem

der Körper in einem Gemisch von gleichen Teilen Äther und Petroläther gelöst wurde. Beim Abdunsten krystallisierten winzig kleine Blättchen aus. Durch mehrfaches Umkrystallisieren wurden dieselben fast rein weiss erhalten. Sie zeigten den Schmelzpunkt 138° (unkorrig). Dieser Schmelzpunkt kommt dem für Phytosterin aus Saaterbsen in der Litteratur angegebenen sehr nahe. Nachdem durch mehrfache Reaktionen bestätigt war, dass die Substanz stickstofffrei war, und ohne einen Rückstand verbrannte, wurde mit derselben eine Elementaranalyse angestellt. Zwei Verbrennungen, die mit bei 120° getrockneter Substanz vorgenommen wurden, lieferten folgende Werte:

I.

Angewendete Substanz	0,1017		
gefundenes Wasser	0,1057		
entspricht Wasserstoff	0,0116	=	11,40 %
gefundene Kohlensäure	0,3127		
entspricht Kohlenstoff	0,0852	=	83,77 %
			95,17 %.

II.

Angewendete Substanz	0,0874		
gefundenes Wasser	0,0909		
entspricht Wasserstoff	0,101	=	11,54 %
gefundene Kohlensäure	0,2676		
entspricht Kohlenstoff	0,0730	=	83,52 %
			95,06 %.

Die Durchschnittswerte betragen hiernach:

Kohlenstoff	83,645 %
Wasserstoff	11,47 %
Sauerstoff	4,885 %.

Phytosterin der Formel C_{26} H_{44} O verlangt nun

Kohlenstoff	83,87 %
Wasserstoff	11,82 %
Sauerstoff	4,31 %,

sodass nach dem Ergebnisse der Reaktionen und der Elementaranalyse dieses einwertige Phytosterin als Endprodukt der Zersetzung des Farbstoffes mittelst Kalischmelze erhalten wurde. —

Die Resultate der mit dem Farbstoffe der Tomatenfrüchte, oder dem „Tomatencarotin" vorgenommenen Experimentalstudien zum Zwecke der Ermittelung der chemischen Konstitution lassen die Berechtigung unbedingt zu, auszusprechen, dass dasselbe, analog dem Carotin der Blüten von Calendula (Ringelblume) ein Cholesterinestergemenge ist, bei welchem die Säurereste der einwertigen Fettsäuren „Pentadecylsäure, Palmitinsäure, Margarinsäure und Stearinsäure als Componenten auftreten.

Diesem Cholesterinestergemenge ist ein Kohlenwasserstoff der Methanreihe beigemengt, welcher aber durchaus nicht als der Träger der Färbung angesehen werden kann.

Wie schon von F. A. Wirth und Ad. Kirchner beobachtet bei ihren Versuchen über den Calendulafarbstoff, scheint auch das Cholesterin des Tomatencarotins nicht allein aus dem bisher stets beschriebenen einwertigen Cholesterin zu bestehen, sondern nebenbei auch ein zweiwertiges Cholesterin mit bedeutend höherem Schmelzpunkt eine Rolle zu spielen. Die Erhöhung des Schmelzpunktes um circa 100° in Folge Eintrittes einer zweiten OH-Gruppe stimmt mit den allgemein geltenden Regeln überein, wonach sowohl Siedepunkte als Schmelzpunkte durch Vermehrung der OH-Gruppen in einer Verbindung meist sehr beträchtlich erhöht werden.

Eine spektroskopische Untersuchung des Tomatencarotins wurde nun noch angestrebt, um die Absorptionsverhältnisse desselben kennen zu lernen.

Spektralanalytische Untersuchung des Farbstoffes der Tomatenfrüchte.

Diese Untersuchungen wurden mit einem Spektralapparat nach Bunsen und Kirchhof ausgeführt, an welchem sich eine Vorrichtung befand, durch die nicht nur alles störend wirkende Licht, welches die Lösungen nicht passiert hat, abgehalten wurde, sondern auch gestattet, durch Anbringen der die Lösungen enthaltenen Glaströge auf einem leicht beweglichen Schlitten, mehrere Lösungen schnell hintereinander unter gleichen Bedingungen zu untersuchen.

Die Skala des Apparates wurde nunmehr so eingestellt und festgeschraubt, dass die gelbe Natriumlinie genau mit dem Skalenteilstrich 50 zusammenfiel. Dann wurde nach einigen charakteristischen Linienspektren eine Kurve auf Coordinatenpapier gezeichnet, wobei die Angstroem'schen Wellenlängen als Norm angenommen wurden. Die Lage der Linien nach der Skala des Apparates war folgende:

	Skalenteilstrich.	Wellenlänge in $\mu\mu$
K. α.	28	770
Li.	38	670,5
Na.	50	589
T.	61,5	535
Sr.	86,5	461
K. β.	119	404.

Als Coordinatenpapier wurde ein in mm eingeteiltes Papier verwendet, sodass ein Skalenteil = 5 mm war und 1 $\mu\mu$ Wellenlänge 1 mm entsprach. Auf diese Weise

wurde eine sehr ausgedehnte Kurve erhalten, auf der die Wellenlängen leicht abgelesen werden konnten.

Als Lösungsmittel der zu untersuchenden Substanzen wurde Äther angewandt. Nur bei dem Farbstoff nach der ersten Verseifung auch Schwefelkohlenstoff.

Die Dicke der durchstrahlten Schicht betrug immer 4 mm, da die benutzten Glaströge aus einer 4 mm starken Spiegelscheibe hergestellt waren.

Zuerst wurde das ursprüngliche ätherische Extrakt der Tomaten untersucht. Dieses Extrakt zeigte in 5 %iger Lösung einen Absorptionsstreifen in Rot zwischen den Skalenteilstrichen 40 und 41 (λ 657—λ 647) und ausserdem vollständige Absorption vom Teilstriche 60 cm (λ 541). Da bekanntlich Chlorophyllfarbstoff ebenfalls im Rot einen Absorptionsstreifen zeigt, so wurde unter gleichen Bedingungen eine frisch bereitete Chlorophylllösung untersucht. Der Absorptionsstreifen lag jedoch zwischen Teilstrich 37—38 (λ 679—670).

Bei Anwendung der fünffachen Schichtendicke waren in dieser Lösung sichtbar:

	Skalenteilstrich	Wellenlänge in $\mu\mu$
Absorptionsstreifen	36—39	λ 688—662
„	60—62	λ 541—533
Totale Absorption von	77 an	λ 484.

Hiernach dürfte bewiesen sein, dass der durch das Extrakt der Tomatenfrüchte hervorgerufene Absorptionsstreifen nicht identisch ist mit dem für Chlorophyll charakteristischen, und dass folglich kein Chlorophyllfarbstoff vorhanden war. Die Möglichkeit eines Gehaltes an Chlorophyll war ja vorhanden, da trotz sorgsamer Auswahl reifer, stark gefärbter Früchte, immerhin grün

gefärbte Partieen mit zur Extraktion gekommen sein konnten.

Die ätherische Lösung des Farbstoffes nach einmaliger Verseifung zeigte diesen Streifen in Rot nur noch bei sehr bedeutender Schichtendicke und selbst dann nur sehr schwach und undeutlich, sodass anzunehmen ist, dass dieser Streifen für die Verbindung des Farbstoffes mit den Fetten charakteristisch ist. Nach energischer Einwirkung von Alkalien und dabei stattfindender Zersetzung des Farbstoffes nimmt die Absorption überhaupt sehr schnell ab, und zwar ganz gleichmässig, indem in allen Lösungen bei steigender Concentration die Absorption nach dem roten Ende des Spektrums hin zunimmt. — Schon nach einmaligem Verseifen nimmt die Absorption so bedeutend ab, dass anzunehmen ist, dass die dadurch entfernten Fettsäuren nicht lediglich als Chromoplasten vorhanden waren, sondern auch als wesentliche Bestandteile die Existenz des Farbstoffes bedingen.

Die Resultate der Untersuchungen waren die folgenden:

I.

Ätherische Lösung des ursprünglichen Extraktes:

% Gehalt.	Wellenlänge in $\mu\mu$.	Skalenteilstriche beginnender vollständiger Absorption.
5 %	541	60
ausserdem Streifen	654—647	40—41
3 %	539	60,5
2 %	537	61
1 %	529	63
$^1/_2$ %	522	65
$^1/_4$ %	487	76
$^1/_8$ %	512—499	Streifen von 68—72
„	482—465	„ „ 78—85.

Schwächere Lösungen undeutlich. Bei Anwendung einer fünffachen Schichtendicke:

5 %	563	55
ausserdem Streifen	663—647	39—41.

II.

a. Ätherische Lösung des Farbstoffes nach einmaliger Behandlung mit alkoholischem Natron und Entfernung der gebildeten Seifen:

% Gehalt.	Wellenlänge in $\mu\mu$.	Skalenteilstriche vollständiger Absorption.
$2^1/_2$ %	496	73
$1^1/_2$ %	462,5	86
$^1/_2$ %	445,5	94
$^1/_4$ %	439,5	97

Bei Anwendung fünffacher Schichtendicke:

$2^1/_2$ %	502	71.

Ausserdem ganz schwache Bande im Rot bei:

654	40.

b. Lösung desselben Farbstoffes in Schwefelkohlenstoff:

$2^1/_2$ %	512	68
$1^1/_2$ %	490	75.

III.

Ätherische Lösung des gefärbten Rückstandes nach einmaligem Schmelzen des Farbstoffs mit Natron:

% Gehalt.	Wellenlänge in $\mu\mu$.	Skalenteilstrich vollständiger Absorption.
$2^1/_2$ %	456	89
$1^1/_2$ %	445,5	94
$^1/_2$ %	421	108.

Bei Anwendung fünffacher Schichtendicke:

$2^1/_2$ %	515	67.

IV.

Ätherische Lösung des Rückstandes nach zweimaliger Einwirkung schmelzenden Alkalis:

% Gehalt.	Wellenlänge in μμ.	Skalenteilstrich vollständiger Absorption.
$2^1/_2$	419,8	109
$1^1/_2$	413,5	113
$^1/_2$	405,5	118.

Bei Anwendung fünffacher Schichtendicke:

% Gehalt.	Wellenlänge in μμ.	Skalenteilstrich.
$2^1/_2$	469,5	83.

Da die Lösungen der Gruppe III und IV durch Einwirkung von schmelzendem Alkalis ohne Gehalt an Fettsäuren sind, wie im chemischen Teile der Arbeit nachgewiesen, so erhellt daraus, dass die Verbindungen der Fettsäuren mit den Cholesterinen die Färbung bedingen. Besonders deutlich tritt dieses im Verhalten der Gruppe IV hervor, wo bei fast vollständigem Fehlen eines Fettsäuregehaltes die Absorption fast unmerklich wird.

Eine Vergleichung der Resultate dieser optischen Untersuchungen mit den von F. Wirth angestellten führt zu dem Ergebnis, dass der aus den Calendula-Blüten von demselben dargestellte Farbstoff mit dem Tomatencarotin sehr nahe Beziehungen hat. Da auch im chemischen Verhalten beide Farbstoffe grosse Übereinstimmung zeigen, gewinnt die Annahme grosse Wahrscheinlichkeit, dass die natürlich vorkommenden, wasserunlöslichen gelbroten Farbstoffe analog zusammengesetzt sind. Sie bestehen aus Cholesterinestern der Fettsäuren. Einzelne Verschiedenheiten erklären sich aus der Verschiedenheit der darin

enthaltenen Cholesterine oder der damit verbundenen Fettsäuren. Charakteristisch für diese Cholesterinester ist die sehr schwer erreichbare Verseifung derselben, welche dieselben zum Unterschiede von anderen Fettsäureestern zeigen.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München ausgeführt.

Zum Schlusse liegt mir die angenehme Pflicht ob, Herrn Hofrat Professor Dr. A. Hilger, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdigen Leitung vorliegende Arbeit entstand, sowie Herrn Professor Dr. E. Wiedemann in Erlangen, welcher bei Ausführung der spektroskopischen Beobachtungen mich in freundlichster Weise unterstützte, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.